


Министерство образования Республики Беларусь
Учебно-методическое объединение по естественнонаучному образованию


УТВЕРЖДАЮ
Первый заместитель Министра образования
Республики Беларусь

В.А.Богуш
Регистрационный № ТД-С.501/тип.
КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Типовая учебная программа по учебной дисциплине для специальностей:

- 1-31 05 01 Химия (по направлениям):
1-31 05 01-01 Химия (научно-производственная деятельность); 1-31 05 01-02 Химия
(научно-педагогическая деятельность)
1-31 05 04 Фундаментальная химия
1-31 05 03 Химия высоких энергий

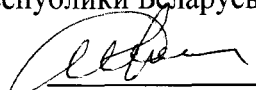
СОГЛАСОВАНО

Председатель
Учебно-методического объединения
по естественнонаучному образова-
нию


А.И. Готсик
«20» 04 2014г.

СОГЛАСОВАНО


Начальник Управления высшего
образования Министерства образования
Республики Беларусь


С.И. Романюк
«04» 02 2015г.

Проректор по научной и методической работе
Государственного учреждения «Учебно-методическое объединение по естественнонаучному образованию
«Республиканский центр повышения квалификации учителей и руководителей школ»


И.И. Итонович
«20» 10 2014г.

Эксперт –нормоконтроллер


«20» декабря 2014г.

Минск 2014

СОСТАВИТЕЛЬ:

Т. П. Каратаева, доцент кафедры неорганической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент.

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Кафедра химии Учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и электроники»;

Браницкий Г.А. – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии тонких плёнок научно-исследовательского института физико-химических проблем Белорусского государственного университета

РЕКОМЕНДОВАНО К УТВЕРЖДЕНИЮ В КАЧЕСТВЕ ТИПОВОЙ:

Кафедрой неорганической химии Белорусского государственного университета
(протокол № 10 от 17.04.2014г.);

Научно-методическим советом Белорусского государственного университета
(протокол № 5 от 15.05.2014г.);

Научно-методическим советом по химии
Учебно-методического объединения по естественному образованию
(протокол № 3 от 21.04.2014г.).

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Кристаллохимия - наука о кристаллических структурах составляет один из базовых разделов химии. Знание структуры твёрдых тел необходимо как для предсказания, так и для интерпретации свойств веществ в кристаллическом состоянии, прогнозирования их реакционной способности, разработки методов синтеза веществ с определённым комплексом свойств.

Целью изучения учебной дисциплины «КРИСТАЛЛОХИМИЯ» является формирование современного естественнонаучного мировоззрения и приобретение конкретных знаний в области строения твёрдых кристаллических веществ.

Задачи данной учебной дисциплины:

- ознакомление студентов с основными закономерностями образования кристаллических структур, со способами описания кристаллических структур и используемыми при этом моделями, с экспериментальными методами, позволяющими получать сведения о структуре кристаллов;
- получение знаний о зависимости между типом кристаллической структуры и характером химической связи между атомами, образующими данную структуру;
- получение сведений о кристаллических структурах простых веществ и наиболее распространённых структурных типах двойных и тройных соединений.

В соответствии с поставленными задачами типовая учебная программа по учебной дисциплине « КРИСТАЛЛОХИМИЯ» состоит из следующих трёх разделов:

- I - Основы геометрической кристаллографии,
- II - Основы рентгеноструктурного анализа,
- III - Химическая связь и кристаллическая структура.

Освоение программы курса должно сформировать у студентов чёткое представление о связи между спецификой кристаллической структуры и типом химической связи в ней. Вопросы химической связи в курсе не рассматриваются, так как студенты знакомятся с ними в рамках курса неорганической химии. Исключение составляет рассмотрение металлической связи с позиций зонной теории, так как это даёт возможность проиллюстрировать связь между энергетическим спектром электронов и кристаллической структурой вещества. Достаточно большое внимание уделяется изложению различных вариантов использования рентгеновских методов исследования кристаллических веществ. Рассматривается как применение рентгеноструктурного анализа (РСА) для изучения ранее неизвестных кристаллических структур, так и использование рентгенофазового анализа (РФА) для идентификации кристаллических веществ и проведения качественного и количественного анализа многокомпонентных кристаллических систем. В рамках курса студенты должны приобрести навыки расшифровки рентгенограмм порошков с использованием справочной литературы.

Относительно небольшое число часов аудиторных занятий, отводимых данному курсу, не позволяет одинаково обстоятельно рассмотреть весь материал, включённый в программу. Поэтому глубина рассмотрения различных разделов курса может варьироваться в зависимости от специфики дальнейшей специализации студентов в конкретном учреждении высшего образования. Однако объём информации, получаемый в курсе, может служить хорошей основой для освоения более сложного материала, касающегося структуры твёрдых тел. Данная программа согласована с программами курсов «Физическая химия», «Химия твёрдого тела» и «Квантовая химия и строение молекул», изучаемых позже. При отсутствии в учебных планах учреждения высшего образования курса «Химия твёрдого тела» программу целесообразно дополнить разделом, касающимся структуры реальных кристаллов и видами дефектов в них.

Для организации самостоятельной работы студентов по изучению материала данной учебной дисциплины рекомендуется использовать современные образовательные технологии. В частности, специфика изучаемого материала делает целесообразным чтение лекций с процедурами пауз для контроля степени усвоения рассматриваемого материала. Предоставление студентам тестового материала в электронной форме позволяет им работать в режиме самоконтроля. Для подготовки к семинарским занятиям по курсу должны даваться не просто темы занятий, а перечень вопросов и заданий по теме, позволяющих студенту приобрести навыки использования изучаемого материала. Контроль самостоятельной работы студентов может осуществляться в ходе текущего и итогового контроля знаний в форме устного опроса, в форме коллоквиумов, контрольных работ в традиционном и тестовом вариантах. Целесообразно использование многобалльной оценки всех форм самостоятельной работы студентов, в том числе и письменной экзаменационной работы.

В результате изучения дисциплины обучаемый должен *знать*:

- основные характеристики кристаллических структур, способы их определения;
- связь между характером кристаллической структуры и типом химической связи в ней;
- ряд наиболее распространенных структурных типов;
- условия образования изоморфных кристаллов и виды полиморфизма.

Уметь:

- описывать кристаллические структуры;
- проводить простейшие кристаллографические расчёты (плотность кристаллических веществ, размеры элементарных ячеек, плотность упаковок и др.);

- идентифицировать кристаллические вещества по их рентгенограммам с использованием соответствующего справочного материала.

Владеть:

-терминами и символами, используемыми в кристаллографии и в научной литературе для описания кристаллических структур;

- навыками поиска сведений о кристаллических структурах различных веществ;

-способами расчёта параметров кристаллических структур на основе экспериментальных рентгенографических данных и справочных сведений.

Содержание учебной дисциплины в типовой учебной программе представлено в виде разделов и тем, которые характеризуются относительно самостоятельными дидактическими единицами содержания обучения.

Учебный курс рассчитан на 78 часов, в том числе 52 аудиторных часа: 24 часа лекций, 16 часов семинарских занятий, 12 часов- практических.

ПРИМЕРНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН

№ тем	Название разделов, тем	Количество аудиторных часов					Количество часов самостоятельной работы
		Всего	Лекции	Практические	Семинарские		
	Введение	1	1				
	Раздел 1. Основы геометрической кристаллографии	18	8	6	4		22
1.1	Учение о симметрии	11	5	4	2		12
1.2	Пространственные решетки и пространственные группы симметрии	6	2	2	2		10
	Раздел 2. Основы рентгеноструктурного анализа	10	6	2	2		16
2.1	Условия дифракции рентгеновских лучей и методы рентгенографии	4	2		2		4
2.2-2.4	Методы рентгенографии (метод порошка(Дебая-Шеррера) типа метод Лауэ, метод вращающегося кристалла)	6	4	2			12
	Раздел 3. Химическая связь и кристаллическая структура	24	10	4	10		24
3.1	Химическая связь в кристаллах	2	1		1		1
3.2	Энергия кристаллической решетки (ЭКР)	2	1		1		1
3.3	Геометрические подходы к описанию структуры кристаллов	1,5	0,5	1			2
3.4	Кристаллические структуры металлов и интерметаллических соединений	4	1	1	2		4
3.5	Кристаллические структуры простых веществ неметаллов	3	1		2		2
3.6	Структурные типы бинарных соединений типа АВ и АВ ₂ с преимущественно ковалентным характером связи	4	2	1	1		2

3.7	Структурные типы бинарных соединений типа АВ и АВ ₂ с преимущественно ионным характером связи	3	1	1	1		4
3.8	Структурные типы тернарных соединений	1,5	0,5		1		2
3.9	Кристаллохимия силикатов	1	1				2
3.10	Изоморфизм и полиморфизм	0,5	0,5				2
3.11	Размеры атомов и ионов	1,5	0,5		1		2
	ИТОГО	52	24	12	16		62

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

ВВЕДЕНИЕ

Возникновение и история развития кристаллографии. Выделение из кристаллографии нескольких отдельных наук о кристаллах, в том числе кристаллохимии как самостоятельной науки. Предмет и задачи кристаллохимии. Конденсированные фазы с различной степенью упорядоченности. Дальний и ближний порядок. Причины устойчивости кристаллического состояния. Жидкие кристаллы. Свойства кристаллов – анизотропия, однородность, симметрия. Основные законы кристаллографии – закон постоянства двугранных углов, закон рациональности отношений параметров граней кристаллов (закон Гаюи).

Различные способы моделирования кристаллических структур – статические и динамические модели, р-г модели, полиэдрические модели.

Место кристаллохимии среди других химических наук. Методы исследования кристаллических структур. Общие сведения о дифракционных и спектроскопических методах.

Раздел I. Основы геометрической кристаллографии

1.1. Учение о симметрии.

Понятие симметрии. Операции симметрии и элементы симметрии. Точечные элементы симметрии. Оси симметрии, порядки осей, плоскость симметрии, центр инверсии. Инверсионно-поворотные и зеркально-поворотные оси, их взаимозаменяемость. Теоремы о сочетании закрытых элементов симметрии. Стереографические проекции элементов симметрии. Единичные направления в кристаллах и их сочетание с элементами симметрии. Вывод точечных кристаллографических групп симметрии. Распределение групп сим-

метрии по классам и сингониям. Обозначение групп симметрии – международная символика (символика Германа-Могена), символика Шенфлиса, учебная символика (Браве). Порядок групп симметрии.

Правильные системы точек (системы эквивалентных позиций). Общие и частные позиции, кратность позиции. Изогоны, изоэдры. Симметрия молекул, полярность и хиральность молекул.

Аналитическое описание операций симметрии. Группа симметрии как математическая группа. Основные положения теории групп. Квадрат Кейли. Представление групп симметрии. Характеры представлений.

1.2. Пространственные решетки и пространственные группы симметрии

Открытые элементы симметрии - трансляции, плоскости скольжения, винтовые оси. Узловые ряды и узловые сетки. Симметрия узловых сеток. Пространственные решётки. Трансляционные группы симметрии. Правила выбора элементарных ячеек пространственных решеток, их типы. Ячейки Браве. Сингонии (кристаллографические координатные системы). Теоремы о сочетании трансляций с другими элементами симметрии. Пространственные (Фёдоровские) группы симметрии. Принцип их вывода. Группы симметрии симморфные, гемисимморфные, асимморфные и их представление в Интернациональных таблицах.

Кристаллическая решетка и кристаллическая структура. Число формульных единиц в ячейке.

Раздел II. ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Дифракционные методы исследования - рентгеноструктурный анализ (РСА), электронный структурный (ЭСА), нейтронный структурный анализ (НСА). Их сравнительные возможности.

2.1. Условия дифракции рентгеновских лучей и методы рентгенографии

Межплоскостные расстояния и индексы узловых плоскостей. Связь между параметрами решётки, межплоскостными расстояниями и индексами плоскостей (индексами Миллера-hkl). Квадратичные формы для кристаллов разных сингоний. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллической решётке. Условия дифракции Лауэ, условия Вульфа-Брегга. Методы рентгенографии: метод порошка, метод Лауэ, метод вращающегося кристалла. Возможности различных методов и их практическое использование.

2.2. Метод порошка (Дебая-Шеррера)

Способы регистрации рентгенограмм поликристаллов. Получение сведений о наборах межплоскостных расстояний Индицирование рентгенограмм порошков. Идентификация веществ по набору межплоскостных расстояний. Определение параметров решетки. Рентгеновская плотность веществ. Факторы, определяющие интенсивность дифракционных отражений. Основы качественного и количественного фазового анализа (РФА). Базы данных для проведения РФА.

2.3. Метод Лауэ

Область использования метода. Симметрия лауэграмм. Закон Фриделя. Определение пространственной группы симметрии по законам погасаний.

2.4. Метод вращающегося кристалла

Область использования метода. Разновидности метода вращения. Определение постоянных решёток по рентгенограммам вращения.

Структурная амплитуда. Формула электронной плотности. Проблема начальных фаз. Методы решения фазовой проблемы. Карты распределения электронной плотности. Оценка координат атомов.

Раздел III. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

3.1. Химическая связь в кристаллах

Способы описания химической связи в твёрдых телах. Влияние характера химической связи на тип кристаллической структуры. Гомодесмические и гетеродесмические структуры. Кристаллы ковалентные, ионные, металлические, молекулярные. Различные подходы к классификации кристаллических структур.

3.2. Энергия кристаллической решётки (ЭКР)

Величины ЭКР для кристаллов с различным типом химических связей. Расчёт энергии кристаллической решётки по ионной модели. Уравнения Борна-Майера и Борна-Ланде. Цикл Борна-Габера. Приближенные расчёты ЭКР по уравнениям Капустинского и Ферсмана. Энергия атомизации. Возможности уточнения расчетных значений ЭКР. Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП).

3.3. Геометрические подходы к описанию структуры кристаллов

Структурные единицы, координация, координационный полиэдр. Полиэдрические модели кристаллов. Плотнейшие шаровые упаковки. Симметрия

плотнупакованного слоя. Трёхслойная (кубическая) и двухслойная (гексагональная) упаковки. Многослойные упаковки. Элементарные ячейки упаковок различного типа. Плотность заполнения пространства. Типы пустот в плотнейших упаковках. Их расположение и симметрия. Описание структуры кристаллов в терминах плотнейших шаровых упаковок. Плотнейшие упаковки в молекулярных кристаллах.

3.4. Кристаллические структуры металлов и интерметаллических соединений

Металлическая связь. Поверхность Ферми. Зоны Бриллюэна, закономерность их заполнения. Энергетический спектр электронов в проводниках, полупроводниках, диэлектриках.

Структурные типы металлов. Полиморфизм металлов. Кристаллические структуры металлов различных групп Периодической системы элементов.

Классификация интерметаллических соединений. Упорядоченные и неупорядоченные твердые растворы металлов. Фазы Лавеса, фазы Цинтля, структуры типа NiAs. Электронные соединения (фазы Юм-Розери). Фазы внедрения, твёрдые растворы внедрения, твёрдые растворы вычитания.

3.5. Кристаллические структуры простых веществ неметаллов

Связь между координационным числом в кристаллической структуре простого вещества и электронной структурой образующих её атомов. Кристаллические структуры простых веществ, образуемых элементами VIII (благородные газы), VII (галогены), VI (халькогены), V (подгруппа азота) и IV(подгруппа углерода) групп Периодической системы элементов. Кристаллические структуры бора. Изменения характера кристаллических структур простых веществ, относящихся к одной группе Периодической системы элементов, с увеличением порядковых номеров элементов.

3.6. Структурные типы бинарных соединений типа АВ и АВ₂ с преимущественно ковалентным характером связи

Алмазоподобные кристаллические соединения. Правило Юм-Розери. Структурные типы вюрцита и сфалерита. Тройные и четверные алмазоподобные соединения. Значение этого класса полупроводниковых соединений для современной техники.

Молекулярные (структура CO₂, HgBr₂), слоистые (структурные типы HgI₂, PbI₂, Mg(OH)₂), цепочечные (тип SiS₂) и координационные структуры соединений типа АВ₂ (SiO₂-кристобалит, тридимит, кварц).

3.7. Структурные типы бинарных соединений типа АВ и АВ₂ с преимущественно ионным характером связи

Правила Полинга для ионных структур. Соотношение размеров ионов и координационные числа, локальная компенсация зарядов, коэффициент толерантности, сопряжение координационных полиэдров.

Структурные типы NaCl и CsCl. Производные структуры от типа NaCl. Структурные типы рутила и флюорита. Влияние эффекта Яна-Теллера на характер кристаллической структуры.

3.8. Структурные типы тернарных соединений

Структуры типа АВО₃. Структурный тип перовскита. Сегнето-и антисегнетоэлектрические свойства веществ с искаженной структурой перовскита.

Структурный тип шпинели (АВ₂О₄). Нормальные и обращённые шпинели. Ферриты и их техническое значение.

3.9. Кристаллохимия силикатов

Классификация силикатов. Силикаты островные, кольцевые, цепочечные, ленточные, слоистые, каркасные. Изовалентный и гетеровалентный изомор-

физм в силикатах. Природные и синтетические цеолиты, их структура и применение.

3.10. Изоморфизм и полиморфизм

Классическая и современная трактовка изоморфизма. Типы изоморфных замещений. Твёрдые растворы замещения. Правило Вегарда. Изовалентные и гетеровалентные замещения. Морфотропия. Полиморфизм. Виды полиморфизма. Политипия.

3.11. Размеры атомов и ионов

Причины существования большого количества различных систем радиусов. Соотношение между различными системами радиусов (орбитальными и атомными, классическими ионными и ионными орбитальными, атомными и слейтеровскими (эмпирическими), кристаллохимическими, физическими). Использование различных систем радиусов для кристаллохимических расчётов.

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

РЕКОМЕНДУЕМАЯ УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Бокий, Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокий .- М.: Наука, 1971
2. Егоров- Тисменко, Ю.Г. Кристаллография и кристаллохимия /Ю.Г.Егоров-Тисменко.- М.: Изд-во КДУ, 2005.
3. Зоркий, П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур/ П.М.Зоркий.-М.: Изд-во МГУ, 1986..
4. Каратаева, Т. П. Основы кристаллохимии/ Т.П.Каратаева - Минск: БГУ, 2001.
5. Каратаева, Т.П. Учебно-методическое пособие по курсу «Кристаллохимия»/ Т.П.Каратаева -Минск.: БГУ,1999
6. Попов, Г..М. Кристаллография / Г.М. Попов, И.И.Шафрановский – М.: Высшая школа, 1972.
7. Солодовников, С.Ф. Основы кристаллохимии. Учебное пособие/ С.Ф.Солодовников- Новосибирск: НГУ, 2012.
8. Урусов, В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С.Урусов.- М.: Изд-во МГУ,1987.
9. Урусов, В.С.. Кристаллохимия. Краткий курс./ В.С.Урусов, Н.Н. Ерёмин –М.:Изд-во МГУ 2010.
10. Шаскольская, М. П. Кристаллография./ М.П.Шаскольская -М.: Высшая школа, 1984

Дополнительная

1. Банн, Ч. Кристаллы. Их роль в природе и науке. / Ч.Банн – М.: Мир, 1970.
2. Вайнштейн, Б.К. Современная кристаллография. Т.1 / Б.К.Вайнштейн- М.: Наука, 1979.
3. Вайнштейн, Б.К. Современная кристаллография. Т.2 / Б.К..Л Вайнштейн, В.М Фридкин, В.Л.Инденбром.- М.: Наука, 1979.
4. Загальская, Ю.Г. Геометрическая кристаллография. / Ю.Г. Загальская., Г.П.Литвинская,, Ю.К.Егоров-Тисменко .- М.: Изд-во МГУ,1986
5. Ивашкевич, Л.С. Рентгенографические методы в химических исследованиях./ Л.С. Ивашкевич ,Т.П. Каратаева ,А.С. Ляхов -Минск : БГУ , 2001.
6. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений./ Г.Кребс- М.: Мир, 1971.

7. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия / И.Нараи-Сабо.- Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969.
8. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений./ М.А.Порай-Кошиц.- М.: Высшая школа, 1982.
9. Чупрунов, Е.В. Основы кристаллографии / Е.В. Чупрунов, А.Ф.Хохлов, М.А.Фадеев-М.: Изд-во физ.-мат. лит. 2004.
10. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т.1-3/ А.Уэллс.- М.: Мир,1987.
11. Харгиттай, И., Харгиттай М. Симметрия глазами химика./ И.Харгиттай, М.Харгиттай - М.: Мир, 1989.

Перечень рекомендуемых средств диагностики

Для оценки учебных достижений студентов в процессе освоения материала данной дисциплины рекомендуется использовать следующий диагностический инструментарий:

- устный опрос;
- проведение коллоквиумов;
- письменные контрольные работы по отдельным темам и дисциплине в целом;
- оценивание на основе модульно-рейтинговой системы.
- сдача письменного экзамена по учебной дисциплине.

Пример письменного экзаменационного задания по дисциплине

1. В терминах ПШУ описать структурный тип флюорита. Изобразить элементарную ячейку данного структурного типа, подсчитать число атомов, приходящихся на неё и указать их кристаллографические координаты. Найти и обозначить точечную группу симметрии данной ячейки, указав положение всех элементов симметрии в ней. Выразить размер ячейки через радиусы ионов.
2. Записать представление следующих двух групп симметрии- $m\bar{m}2$ и D_4 . (только матрицы генераторов). Определить порядок указанных групп симметрии, перечислив соответствующие операции симметрии, найти число частных позиций и их кратности.

3. Найти и изобразить на рисунке симметрию октаэдрической молекулы AB_6 , как она изменится при замещении двух атомов В на атомы С. (Обозначить соответствующие группы по международной символике и по Шёнфлису).
4. Радиус атомов серебра - 1,44 Å. Рассчитать параметр решетки для кристаллов Ag и величины первых пяти межплоскостных расстояний, нанести соответствующие плоскости на рисунок. Провести сравнительный анализ интенсивностей первых двух дифракционных отражений на рентгенограмме данных кристаллов.
5. Рассчитать состав и плотность смешанных кристаллов Ge-GaAs, если экспериментально определённый размер ячейки равен 5,77 Å, а радиусы Ge-1,22 Å, Ga-1,35 Å, As-1,21 Å. Относительные атомные массы соответственно равны – 72,6; 69,7; 74,9.
6. Рассмотреть и привести примеры различных видов изоморфизма.
7. Какие факторы определяют координацию в кристаллах с преимущественно ковалентным характером связи. Привести соответствующие примеры.